

Alkohole Fenole

Budowa

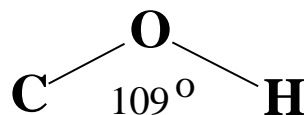
ALKOHOLE zawierające atom TLENU związany z atomem węgla sp^3 mają budowę przestrzenną TETRAEDRYCZNĄ – zbliżoną do budowy węglowodorów. Wiązanie σ węgiel - tlen utworzone jest przez orbital $2sp^3$ atomu węgla oraz orbital $2sp^3$ atomu tlenu.

FENOLE zawierające atom TLENU związany z atomem węgla sp^2 mają budowę PŁASKĄ. Wiązanie σ węgiel - tlen utworzone jest przez orbital $2sp^2$ atomu węgla oraz orbital $2sp^3$ atomu tlenu.

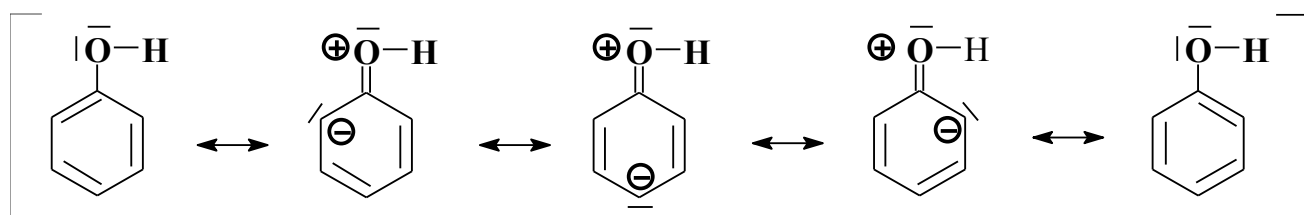
Parametry tych wiązań podaje poniższe zestawienie:

Wiązanie	C - H	C - O		O - H	
		alkohole	fenole	alkohole	fenole
Długość [pm]	110	142	136	96	
Energia [kJ/mol]	435	359	432	460	356

Kąt C - O - H wynosi (zarówno w fenolach, jak i alkoholach) około 109°



W **fenolach** występuje sprzężenie wolnej pary elektronów na atomie tlenu z sekstetem aromatycznym pierścienia



Alkohole Fenole

Nomenklatura

ALKOHOLE

1. Alkohole z jedną grupą hydroksylową

ALKOHOLE NASYCONE

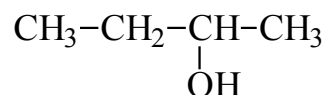
Do nazwy węglowodoru odpowiadającemu najdłuższemu łańcuchowi węglowemu związanemu z grupą hydroksylową **DODAJE SIĘ** końcówkę **-ol** wraz z lokantem odpowiadającym grupie hydroksylowej. Łańcuch węglowy numeruje się tak, aby **lokant odpowiadający grupie hydroksylowej był możliwie najmniejszy**



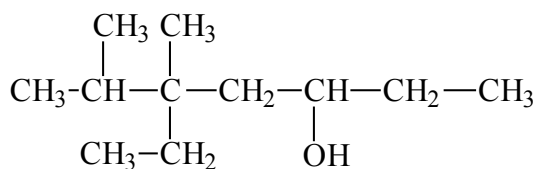
Przykłady:



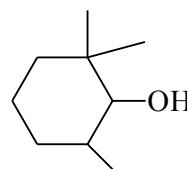
butan-1-ol



butan-2-ol



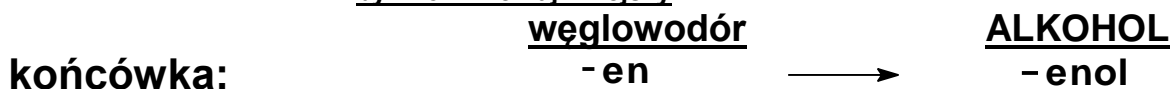
5-etylo-5,6-dimetyloheptan-3-ol



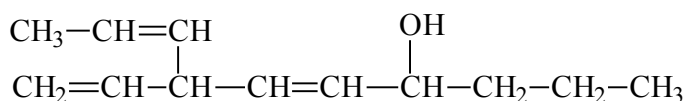
2,2,6-trimetylocykloheksanol

ALKOHOLE NIENASYCONE

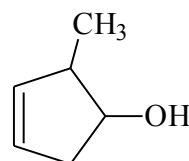
Stosuje się te same zasady, co podane wyżej. Wybiera się najdłuższy łańcuch węglowy zawierający grupę hydroksylową i maksymalną liczbę wiązań wielokrotnych. Łańcuch węglowy numeruje się tak, aby **lokant odpowiadający grupie hydroksylowej był możliwie najmniejszy**



Przykłady:



7-etenylodeka-5,8-dien-4-ol

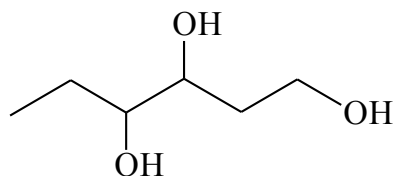


2-metylocyklopent-3-en-1-ol

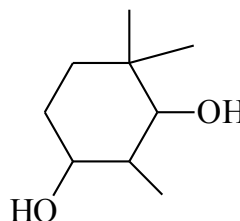
2. Alkohole z kilkoma grupami hydroksylowymi

Do nazwy węglowodoru odpowiadającemu najdłuższemu łańcuchowi węglowemu związanemu z maksymalną możliwą liczbą grup hydroksylowych **DODAJE SIĘ** końcówkę **-odiol** (w przypadku **dwóch** grup hydroksylowych), **-otriol** (w przypadku **trzech** grup hydroksylowych), itd. wraz z lokantami odpowiadającymi grupom hydroksylowym. Łańcuch węglowy numeruje się tak, aby **lokanty odpowiadający grupom hydroksylowym były możliwie najmniejsze**

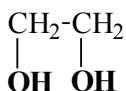
Przykłady:



heksano-1,3,4-triol

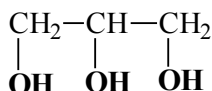


2,4,4-trimetylocykloheksano-1,3-diol



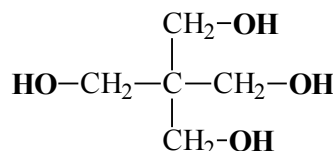
etano-1,2-diol

GLIKOL ETYLENOWY



propano-1,2,3-triol

GLICERYNA



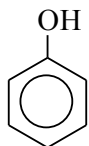
2,2-bis(hydroksymetylo)propano-1,3-diol

PENTAERYTRYT

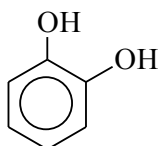
FENOLE

Do nazwy węglowodoru aromatycznego, z którym związane są grupy hydroksylowe **DODAJE SIĘ** końcówkę **-ol** (w przypadku **jednej** grupy hydroksylowej), **-odiol** (w przypadku **dwóch** grup hydroksylowych), **-otriol** (w przypadku **trzech** grup hydroksylowych), itd. wraz z lokantami odpowiadającymi grupom hydroksylowym. Zachowuje się numerację atomów węgla układu aromatycznego.

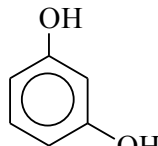
Przykłady:



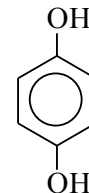
benzenol
FENOL



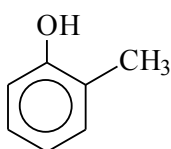
benzeno-1,2-diol
PIROKATECHINA



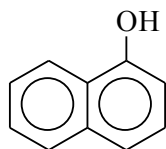
benzeno-1,3-diol
REZORCYNA



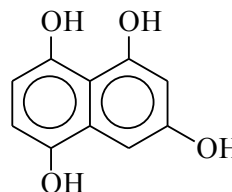
benzeno-1,4-diol
HYDROCHINON



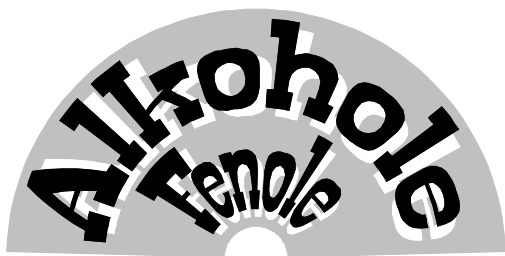
2-metylobenzenol
o-metylofenol
o-KREZOL



naftalen-1-ol
naft-1-ol
α-NAFTOL



naftaleno-1,3,5,8-tetraol



Własności fizyczne

ALKOHOLE

ROZPUSZCZALNOŚĆ:

Alkohole $C_1 - C_3$ są rozpuszczalne w wodzie. Rozpuszczalność wyższych alkoholi szybko maleje wraz ze wzrostem liczby atomów węgla. Oktan-1-ol (C_8) jest w już wodzie praktycznie nierozpuszczalny. **Rozpuszczalność** niższych alkoholi wynika z możliwości tworzenia dużej liczby **wiązań wodorowych z cząsteczkami wody**.

ALKOHOL	Wzór	rozp (g 100gH ₂ O) temp. 25 °C
metylowy	CH ₃ -OH	∞
etylowy	Et-OH	∞
propylowy	Pr-OH	∞
izopropylowy	<i>i</i> -Pr-OH	∞
n-butyłowy	<i>n</i> -Bu-OH	8,3
izobutyłowy	<i>i</i> -Bu-OH	10
sec-butyłowy	<i>sec</i> -Bu-OH	26
<i>t</i> -butylowy	<i>t</i> -Bu-OH	∞

ALKOHOL	Wzór	rozp (g 100gH ₂ O) temp. 25 °C
pentan-1-ol	<i>n</i> -C ₅ H ₁₁ -OH	2,3
heksan-1-ol	<i>n</i> -C ₆ H ₁₃ -OH	0,6
oktan-1-ol	<i>n</i> -C ₈ H ₁₇ -OH	0,05
cyklopentanol	C ₅ H ₉ -OH	9
cykloheksanol	C ₆ H ₁₁ -OH	4
benzylowy	PhCH ₂ -OH	4
1,2-etanodiol	HO-CH ₂ CH ₂ -OH	∞
pentaerytryt	C(CH ₂ -OH) ₄	6

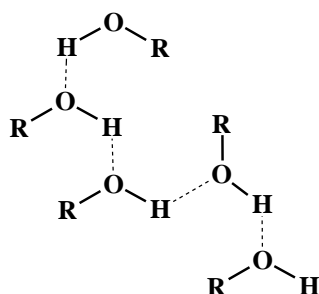
Alkohole rozpuszczają się w wielu **rozpuszczalnikach organicznych**, takich jak eter chloroform, benzen.

TEMPERATURA WRZENIA:

Alkohole mają stosunkowo wysokie temperatury wrzenia - znacznie wyższe niż fluorowcopochodne oraz związki karbonylowe o tej samej liczbie atomów węgla

Fluorowcopochodne	T.wrz. [°C]	Zw. karbonylowe	T.wrz. [°C]	ALKOHOL	T.wrz. [°C]
chlorometan	- 24	formaldehyd	- 10	metylowy	65
chloroetan	12	aldehyd octowy	22	etylowy	80
1-chloropropan	47	aldehyd propionowy	49	propylowy	97
		aceton	56		

Przyczyną tego zjawiska jest możliwość tworzenia **wiązań wodorowych**, co prowadzi do powstawania rozbudowanych ASOCJATÓW.



MOMENT DIPOŁOWY:

Ze względu na polarny charakter wiązań węgiel - tlen, alkohole posiadają moment dipolowy. Dla alkoholi JEDNOWODOROTLENOWYCH zawierają się one na ogół w przedziale: 1,6 – 1,7 D. np.:

alkohol	moment dipolowy [D]
metylowy	1,69
etylowy	1,64
propylowy	1,68

alkohol	moment dipolowy [D]
izpropylowy	1,61
izobutyłowy	1,64
gliceryna	2,68

$$1 \text{ D} = 3,33 \cdot 10^{-30} \text{ Cm}$$

jednostka CGS jednostka SI

woda $\mu = 1,85 \text{ D}$ amoniak $\mu = 1,47 \text{ D}$

FENOLE

Fenole są cieczeniami lub ciałami stałymi o wysokich temperaturach wrzenia i niskich na ogół temperaturach topnienia. Są słabo rozpuszczalne w wodzie i najczęściej posiadają charakterystyczny, ostry zapach.

FENOL	Temp. topn. [°C]	Temp. wrz. [°C]	rozp. (g 100gH ₂ O) temp. 25 °C
fenol	42	183	9,8
o-krezol	32	192	2,4
m-krezol	11	202	2,6
p-krezol	38	201	2,1

FENOL	Temp. topn. [°C]	Temp. wrz. [°C]	rozp. (g 100gH ₂ O) tem. 25 °C
o-chlorofenol	10	174	2,8
p-chlorofenol	44	222	2,7
p-bromofenol	64	236	1,4
o-nitrofenol	45	217	0,2

MOMENT DIPOŁOWY:

Fenole – podobnie jak alkohole posiadają moment dipolowy

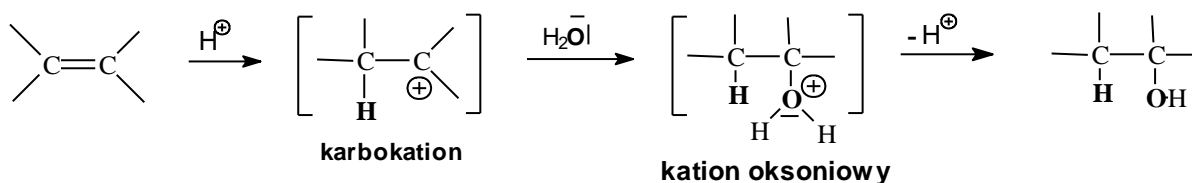
FENOL	moment dipolowy [D]
fenol	1,70
o-krezol	1,35
m-krezol	1,61

FENOL	moment dipolowy [D]
p-krezol	1,58
o-nitrofenol	3,22
p-nitrofenol	5,07

ALKOHOLE

1. Addycja elektrofilowa wody do alkenów

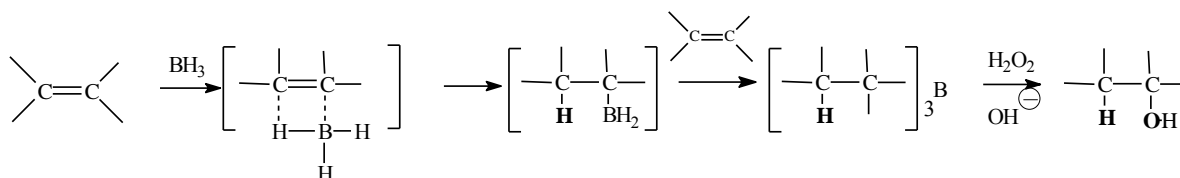
Jest to proces katalizowany kwasem. Cechuje go regioselektywność opisywana reg. Markownikowa.



Reakcja ta nie jest stereospecyficzna, ponieważ atak na cząsteczkę alkenu może nastąpić z obu stron cząsteczki alkenu. Podobnie: atak cząsteczki wody na płaski karbokation może nastąpić z takim samym prawdopodobieństwem z obydwu stron.

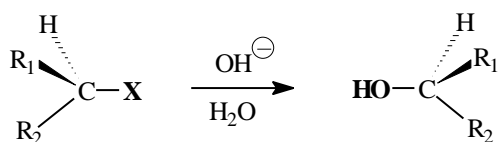
2. Hydroborowanie alkenów

Jest to proces dwuetapowy. Cechuje go regioselektywność opisywana regułą przeciwną do reg. Markownikowa.

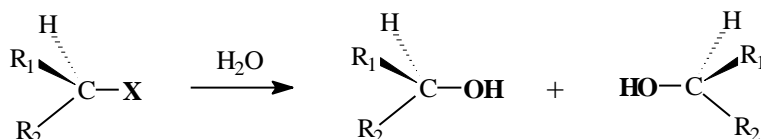


3. Substytucja nukleofilowa we fluorowcopochodnych

a) reakcja pierwszo- i drugorzędowych fluorowcopochodnych z wodnym roztworem NaOH. Jest to stereospecyficzna **substytucja S_N2**

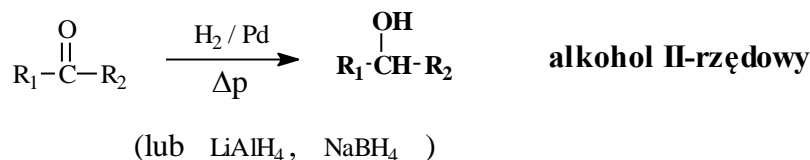
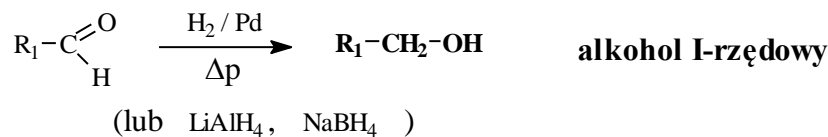


b) reakcja drugo- i trzeciorzędowych fluorowcopochodnych oraz pierwszorzędowych fluorowcopochodnych typu alilowego lub benzyłowego z wodą. Jest to niestereospecyficzna **substytucja S_N1**



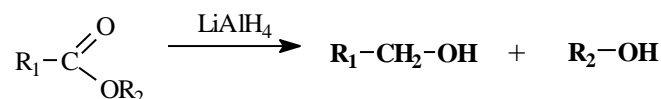
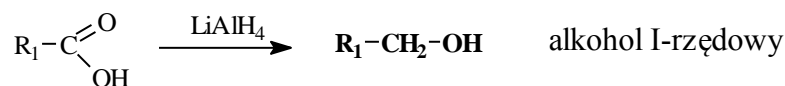
4. Redukcja aldehydów i ketonów

Redukcja katalityczna wodorem pod ciśnieniem lub za pomocą LiAlH_4 (LAH) lub NaBH_4 . Z aldehydów tworzą się alkohole I-rzędowe, zaś z ketonów - alkohole II-rzędowe.



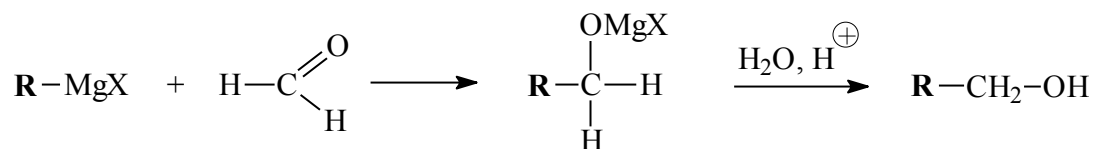
5. Redukcja kwasów karboksylowych i estrów

Redukcję przeprowadza się za pomocą LiAlH_4 .

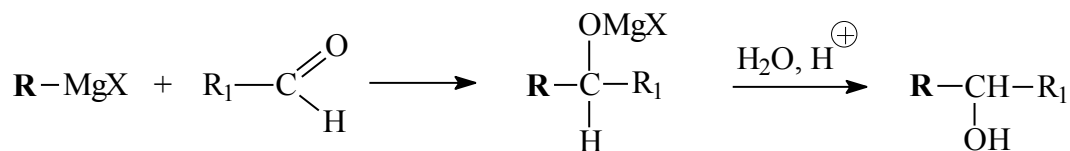


6. Syntezy z wykorzystaniem związków magnezo- lub litoorganicznych

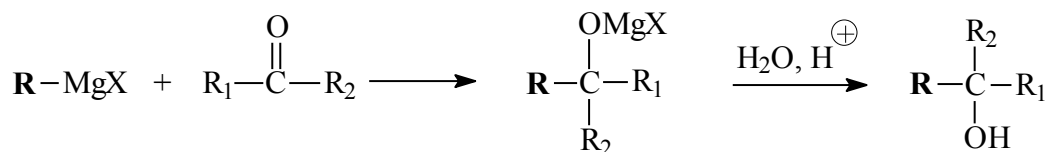
a) **Reakcja z formaldehydem** - otrzymuje się alkohole I-rzędowe z łańcuchem przedłużonym o jeden atom węgla



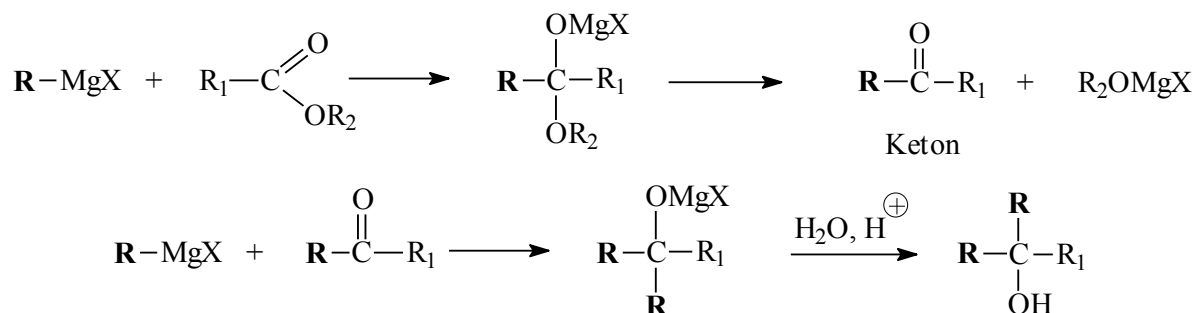
b) **Reakcja z aldehydami zawierającymi co najmniej 2 atomy węgla** - otrzymuje się alkohole II-rzędowe.



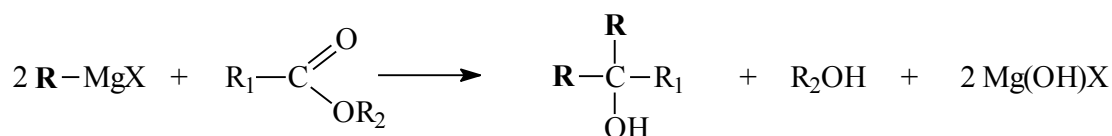
c) **Reakcja z ketonami** - otrzymuje się alkohole III-rzędowe



d) **Reakcja z estrami** - otrzymuje się alkohole III-rzędowe zawierające co najmniej dwie takie same grupy przy węglu związanym z grupą OH.

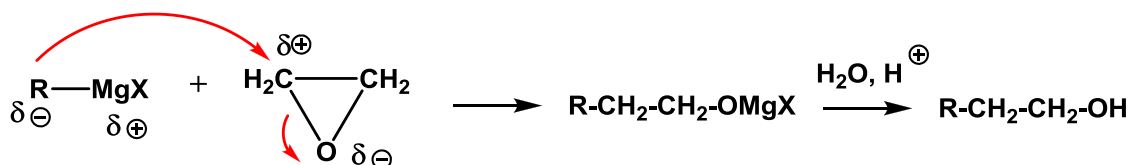


Sumarycznie przebiega zatem następująca reakcja:

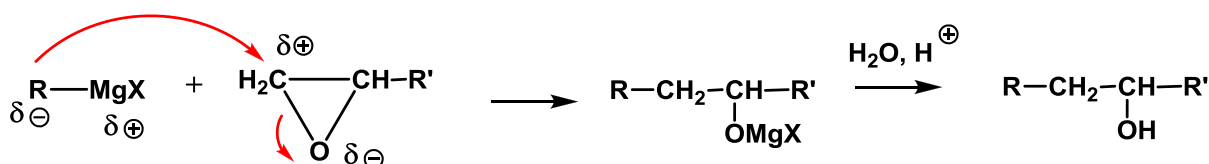


e) **Reakcja z epoksydami** (tlenek etylenu - epoksyetan; tlenek propylenu - 1,2-epoksypropan)

W reakcji następuje rozpad wiązania epoksydowego i tworzy się addukt, który po hydrolizie przechodzi w alkohol I-rzędowy zawierający układ węglowy (grupy ze związku magnezoorganicznego) przedłużony o dwa atomy węgla.

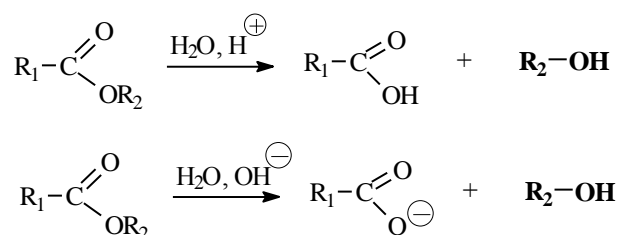


W przypadku tlenku propylenu addycja grupy **R-** ze związku magnezoorganicznego następuje do mniej osłoniętego pierwszorzędowego atomu węgla; W wyniku tej reakcji otrzymuje się alkohol II-rzędowy.



7. Hydroliza estrów

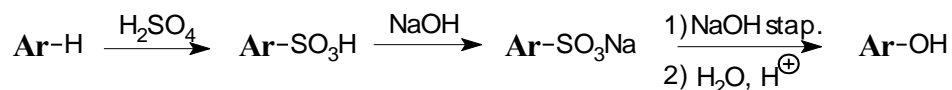
Proces ten może być katalizowany kwasem lub zasadą.



FENOLE

1. Stapianie sulfonianów sodowych z NaOH

W wyniku stapiania otrzymuje się odpowiedni fenolan sodu. Po zakwaszeniu mieszaniny reakcyjnej tworzy się fenol



2. Z soli diazoniowych

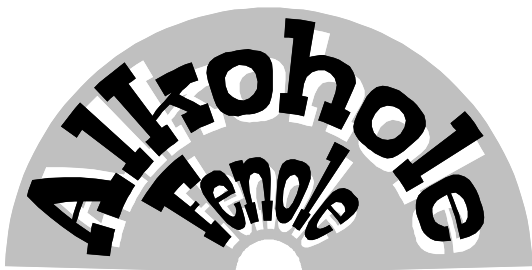
Zimny roztwór soli diazoniowej doprowadza się do temperatury pokojowej. W wyniku rozkładu soli tworzy się fenol



3. Z fluorowcopochodnych aromatycznych

Fluorowcopochodne ogrzewa się z wodnym roztworem NaOH pod zwiększonym ciśnieniem. Tworzy się odpowiedni Fenolan. Reakcja biegnie poprzez BENZYN. Proces jest nieselektywny (na ogół tworzy się mieszanina produktów) i ma ograniczone zastosowanie.



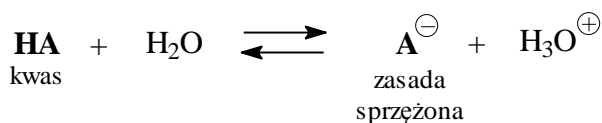


ALKOHOLE

1. Kwasowość. Wartości pK_a. Tworzenie SOLI (alkoholanów) – reakcje z metalami z wydzieleniem wodoru

Stała kwasowości (K_a)

Podstawą definicji stałej kwasowości (K_a) jest równanie:



Stałą K_a definiuje się następująco:

$$K_a = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]}$$

Wyrażenia w nawiasach oznaczają stężenia molowe substancji w stanie równowagi. Stała K_a charakteryzuje moc kwasu.

Im mocniejszy jest kwas tym wartość jego stałej K_a jest WIĘKSZA.

UWAGA! Wyrażenie na K_a możemy traktować jak wyrażenie na STAŁĄ RÓNOWAGI powyższej reakcji pomnożone obustronnie przez stężenie wody [H₂O]. Stężenie to traktujemy, jako stałe (czyli „włączamy” je do stałej równowagi) i wynoszące tyle samo, co dla czystej wody, czyli 1000[g/dm³] / 18 [g/mol] = 55,55... [mol / dm³] (dla rozcieńczonych roztworów takie założenie jest dopuszczalne - tzn. błędy związane z takim założeniem można zaniedbać).

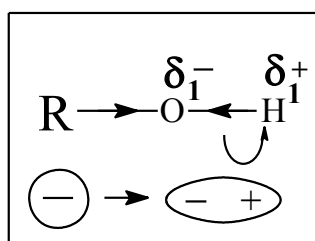
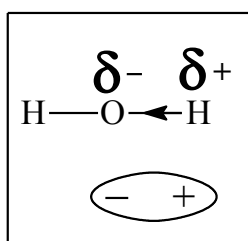
W literaturze operuje się też wielkością pK_a zdefiniowaną następująco:

$$pK_a = -\log(K_a)$$

(“log” oznacza tu logarytm dziesiętny)

Im mocniejszy jest kwas tym wartość jego stałej pK_a jest MNIEJSZA.

Kwasowość alkoholi jest nieco **mniejsza od** kwasowości **wody**. Z uwagi na efekt indukcyjny grup alkilowych pK_a większości prostych alkoholi jest większa od stałej pK_a dla wody (15,7):



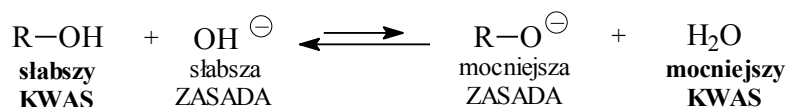
$$\delta > \delta_1$$

δ , δ_1 - wartości bezwzględne

R	pK _a
H	15,7
metyl	15,5
etyl	16
propyl	16,1
izopropyl	17,1
butyl	16,3
sec-butyl	17,2
t-butyl	18

UWAGA! Różnice w mocy kwasów można także wyjaśniać w oparciu o stabilizację anionu tworzącego się po oderwaniu od tego kwasu protonu. Niższą kwasowość alkoholi w stosunku do wody wyjaśnia się mniejszą trwałością (gorszą stabilizacją) anionu alkoholowego (w stosunku do jonu OH⁻) spowodowaną oddziaływaniem ujemnie naładowanego atomu tlenu z chmurą elektronową grupy alkilowej.

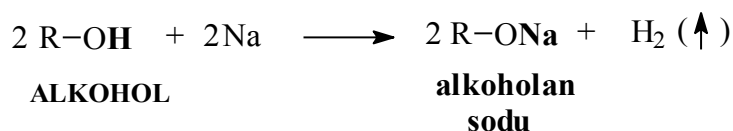
Oznacza to, że alkohole są nieco słabszymi kwasami od wody a zatem **równowaga**:



jest przesunięta w lewo (mocniejszy kwas wypiera słabszy i mocniejsza zasada wypiera słabszą). Chemiczna konsekwencja tego faktu jest następująca:

ALKOHOLE nie rozpuszczają się w wodnym roztworze NaOH
(wyjątek stanowią alkohole, które są rozpuszczalne w wodzie – np. metanol, etanol)

Alkohole są natomiast znacznie mocniejszymi kwasami od alkinów terminalnych. Świadczy o tym reakcja alkoholi z sodem (a także z innymi metalami I-ej i II-ej grupy), przebiegająca energicznie w temperaturze pokojowej z wydzieleniem wodoru. (alkiny terminalne reagują z sodem bardzo powoli i w wysokiej temperaturze). W wyniku tej reakcji otrzymuje się sole zwane **alkoholanami** (np. metanolan sodu, etanolan magnezu itp.).

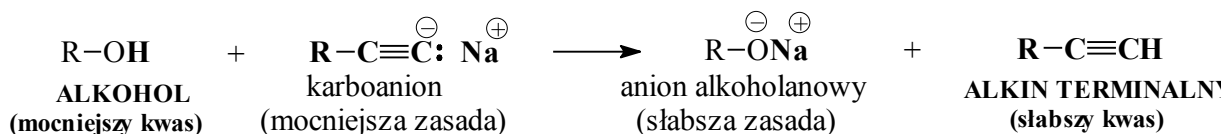


ALKOHOLE reagują z SODEM w temp. pokojowej z wydzieleniem wodoru

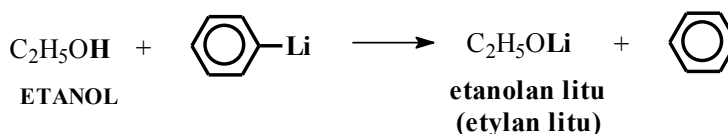
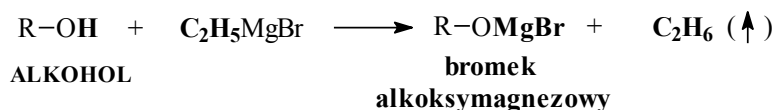
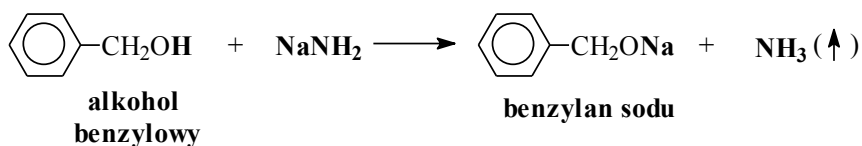
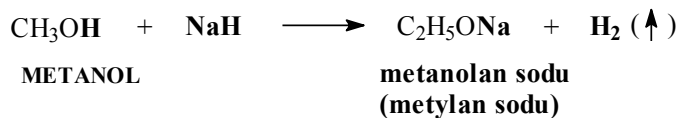
Reakcja ta jest wykorzystywana w chemii analitycznej (jako tzw. **reakcja probówkowa**) do szybkiego odróżniania alkoholi od wielu innych grup związków – np. od eterów, estrów, ketonów.

Efekt wizualnym w tej reakcji jest wydzielanie się pęcherzyków wodoru

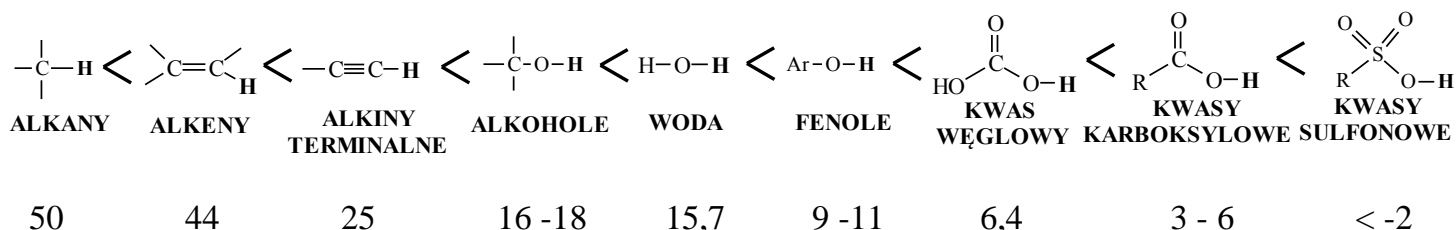
Jako mocniejsze kwasy, **alkohole powodują** zatem **rozkład acetylenków do alkinów** (jest to typowa reakcja kwasowo-zasadowa – mocniejszy kwas wypiera słabszy a mocniejsza zasada wypiera słabszą zasadę):



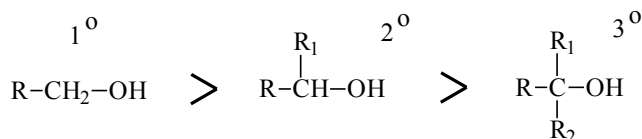
Kwasowe własności alkoholi ujawniają się także w reakcjach rozkładu wodorków, amidków oraz związków magnezo- lub litoorganicznych.



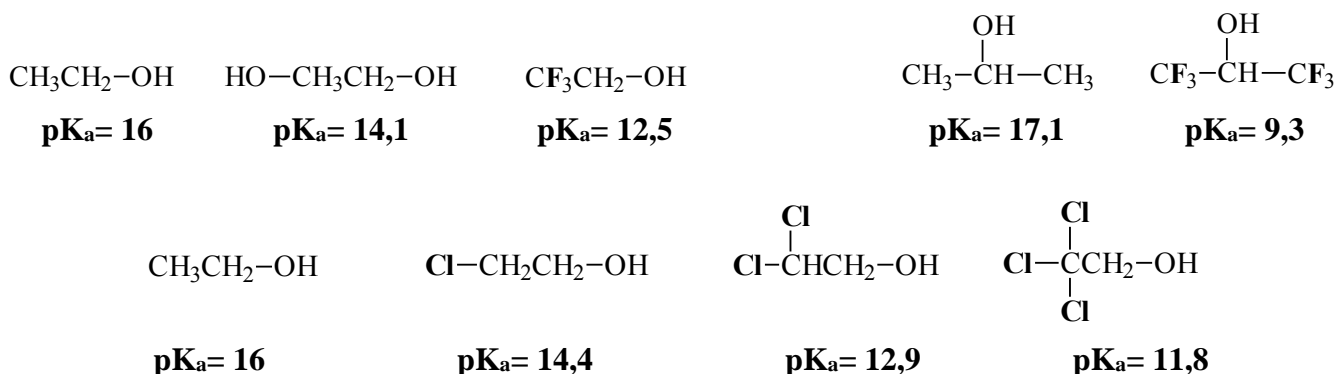
Podstawowy szereg kwasowości dla różnych grup związków organicznych i wody:



KWASOWOŚĆ ALKOHOLI MALEJE ZE WZROSTEM RZĘDOWOŚCI (ilustruje to podana tabela wartości pK_a). Jest to spowodowane mocniejszym oddziaływaniem chmury elektronowej na wiązanie węgiel-tlen oraz tlen-wodór (a także na ujemnie naładowany atom tlenu w anionie) w miarę wzrostu rzędowości atomu węgla związanego z grupą OH.

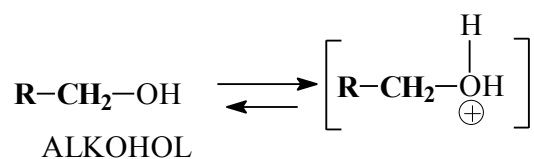


Gdy w cząsteczce alkoholu występują grupy elektronoakceptorowe lub elektroujemne (np. fluorowce), zwiększa się stabilność anionu alkoholowego i kwasowość alkoholi wzrasta (wzrost kwasowości można tu także wytłumaczyć indukcyjnym oddziaływaniem spolaryzowanego wiązania węgiel-fluorowiec na wiązanie węgiel-tlen oraz tlen-wodór w cząsteczce alkoholu):



2. Zasadowość

Alkohole są słabymi zasadami ($pK_b = 15-17$). Pod wpływem kwasu ustala się równowaga



jednak jest ona przesunięta na prawo jedynie w przypadku niskocząsteczkowych alkoholi (zawierających do 5-6 atomów węgla). Na ogół:

Alkohole są nierozpuszczalne w rozcieńczonych kwasach mineralnych

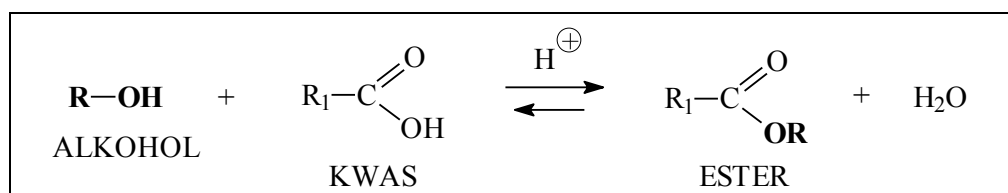
3. Tworzenie ESTRÓW (w reakcji z kwasami i ich pochodnymi)

Alkohole reagują łatwo z kwasami karboksylowymi (R-COOH) lub ich pochodnymi (chlorkami, amidami, bezwodnikami i nitrylami) tworząc ESTRY – związki o przyjemnym zapachu, stanowiące często podstawę kompozycji zapachowej owoców lub kwiatów. Reakcja ta – zwana reakcją estryfikacji – jest odwracalna i pod działaniem wody (w obecności kwasu lub zasady) z estru można z powrotem otrzymać alkohol. Z tego powodu reakcja estryfikacji używana bywa w syntezie organicznej do ZABEZPIECZANIA grupy hydroksylowej w alkoholach.

Estry (będące także pochodnymi kwasów) również mogą reagować z alkoholami. W wyniku tej reakcji otrzymuje się inny ester tego samego kwasu. Przemiana ta nazywa się reakcją TRANSESTRYFIKACJI

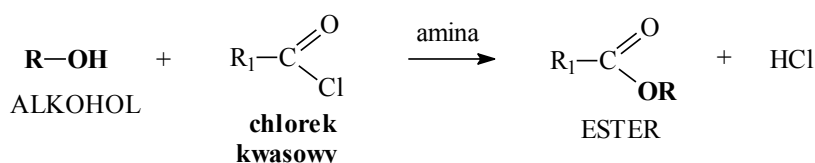
3a Reakcja z kwasami karboksylowymi (reakcja estryfikacji)

Reakcja alkoholu z kwasem karboksylowym jest katalizowana mocnym kwasem mineralnym (np. siarkowym). Reakcja ta jest odwracalna, jednak stan równowagi przesunięty jest na ogół na korzyść estru. Mechanizm tej reakcji oraz aspekty przesuwania stanu równowagi omówione zostaną w rozdziale dotyczącym kwasów karboksylowych.



3b Reakcja z chlorkami kwasowymi

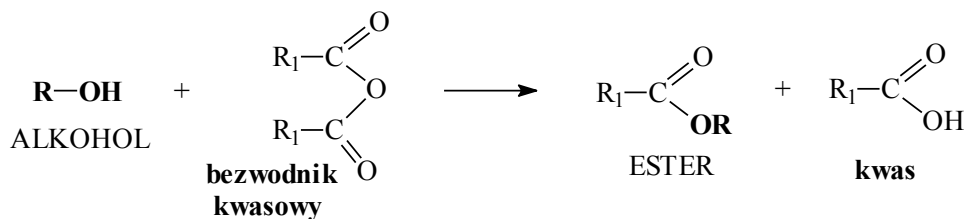
Reakcja **alkoholi** z chlorkami kwasowymi przebiega łatwo – szczególnie w obecności zasad (np. amin trzeciorzędowych), które wiążą powstający w trakcie reakcji HCl. Estry otrzymuje się z bardzo dobrą wydajnością



Reakcja **alkoholanów** z chlorkami kwasowymi przebiega bardzo energicznie. Produktem jej jest ester i chlorek odpowiedniego metalu (najczęściej sodu).

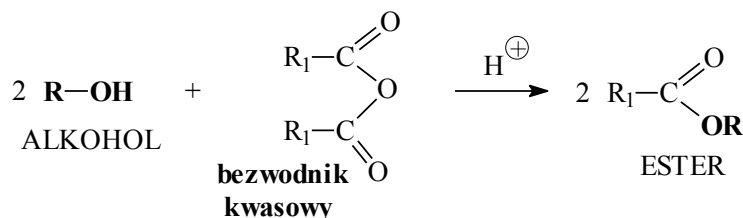
3c Reakcja z bezwodnikami kwasowymi

Reakcja z bezwodnikami również przebiega łatwo i wydajnie. Reakcja może być prowadzona bez katalizatora kwasowego – wówczas kwas i bezwodnik reagują w stosunku molowym 1 : 1 i w reakcji powstaje dodatkowo cząsteczka kwasu



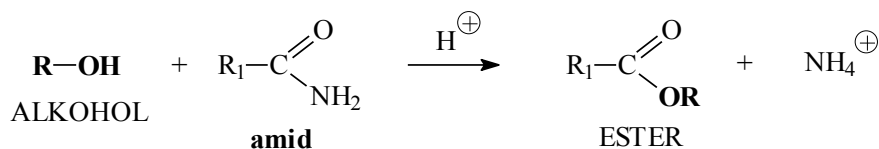
Reakcja ta ma zastosowanie do otrzymywania wodoroestrów (kwaśnych estrów) kwasów dikarboksylowych. Bezwodnik takiego kwasu ma budowę cykliczną

Gdy reakcję prowadzi się w obecności mocnego kwasu mineralnego (np. siarkowego), tworzący się kwas karboksylowy reaguje z drugą cząsteczką alkoholu i jeden mol bezwodnika przereagowuje z dwoma molami alkoholu



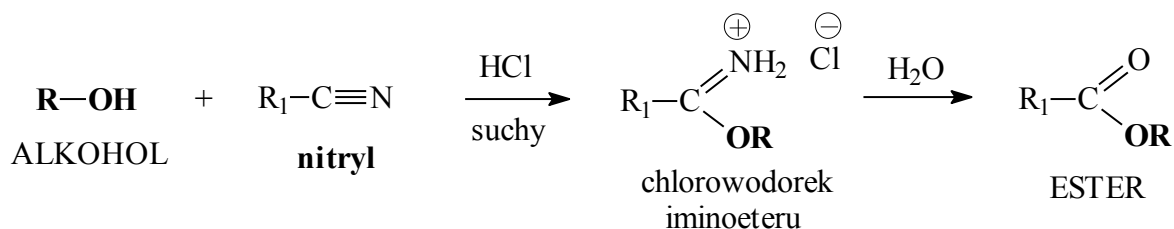
3d Reakcja z amidami

Reakcja alkoholi z amidami wymaga katalizatora (kwasu mineralnego) i przebiega trudniej niż z kwasami karboksylowymi. Ma ona małe znaczenie praktyczne.



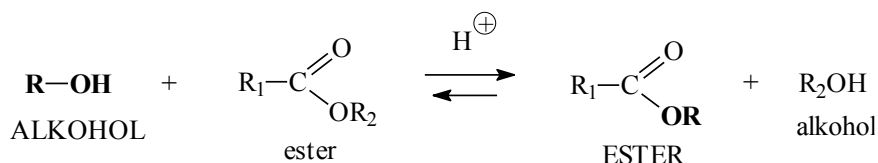
3e Reakcja z nityrami

Reakcja z nityrami przebiega bardzo powoli. Przeprowadza się ją ogrzewając nityr z alkoholem nasyconym bezwodnym chlorowodorem. W wyniku tej reakcji tworzy się chlorowodorek iminoeteru, który następnie poddaje się hydrolizie prowadzącej do estru.

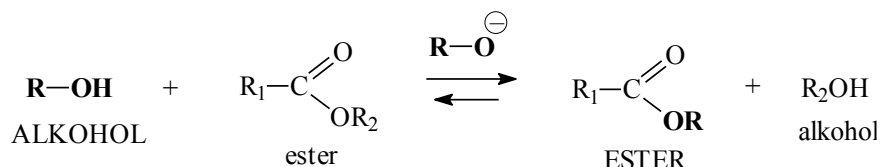


3f Reakcja z estrami (reakcja TRANSESTRYFIKACJI)

Reakcja transestryfikacji może przebiegać w warunkach kwasowych lub zasadowych. W pierwszym przypadku ogrzewa się ester z alkoholem w obecności katalitycznych ilości kwasu mineralnego

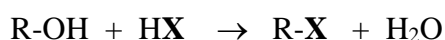


Reakcja transestryfikacji może być także katalizowana jonami alkoholowymi

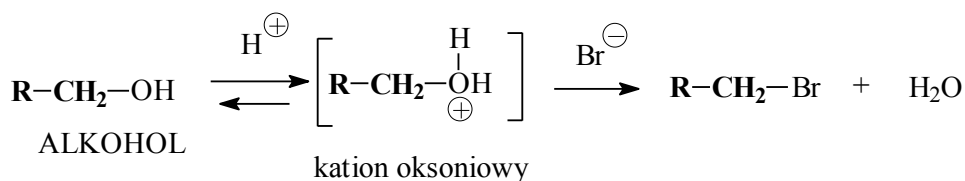


4. Reakcje z kwasami halogenowodorowymi (tworzenie halogenków alkilowych)

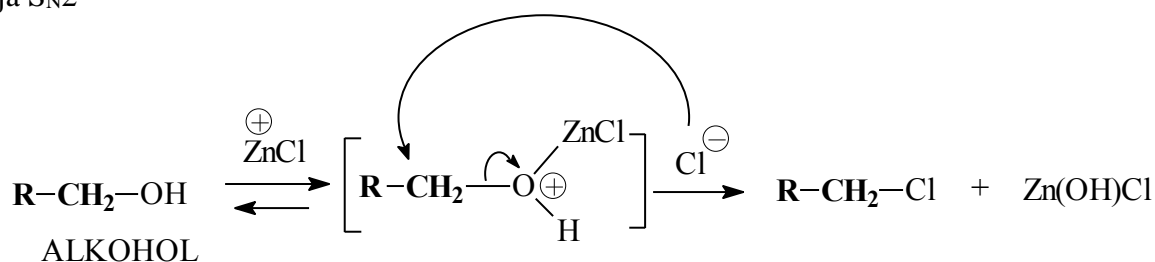
Alkohole reagują ze wszystkimi kwasami fluorowcowodorowymi dając odpowiednie halogenki. Szybkość tych reakcji zależy od rodzaju kwasu fluorowcowodorowego (szybkość wzrasta wraz z liczbą masową fluorowca) oraz od rzędowości alkoholu (szybkość reakcji wzrasta ze wzrostem rzędowości)



a) Alkohole I-rzędowe reagują łatwo jedynie z kwasami: bromowodorowym i jodowodorowym. W trakcie reakcji grupa OH ulega najpierw protonowaniu (w wyniku czego obniża się zasadowość grupy odchodzącej) a następnie utworzony kation oksoniowy ulega reakcji S_N2 z anionem halogenkowym.



Reakcja z kwasem chlorowodorowym jest powolna i wymaga katalizatora (stosuje się chlorek cynku). Chlorek cynku tworzy najpierw związek addycyjny z alkoholem (czynnikiem atakującym jest tu prawdopodobnie solwatowany trzema cząsteczkami wody kation ZnCl⁺, w którym jedna cząsteczka wody zostaje wymieniona na bardziej nukleofilową cząsteczkę alkoholu), a następnie przebiega reakcja S_N2



W reakcji alkoholi z roztworem $ZnCl_2$ w kwasie solnym można odróżnić ich rzędowość. Jest to tzw. **próba LUCASA**. Po dodaniu do alkoholu roztworu $ZnCl_2/HCl$ roztwór staje się początkowo klarowny i w trakcie reakcji wytrąca się nierozpuszczalny w wodzie chlorek alkilu. Alkohole III-rzędowe dają zmętnienie na zimno niemal natychmiastowo, alkohole II-rzędowe – także na zimno – po kilku minutach, natomiast alkohole I-rzędowe – dopiero po podgrzaniu.

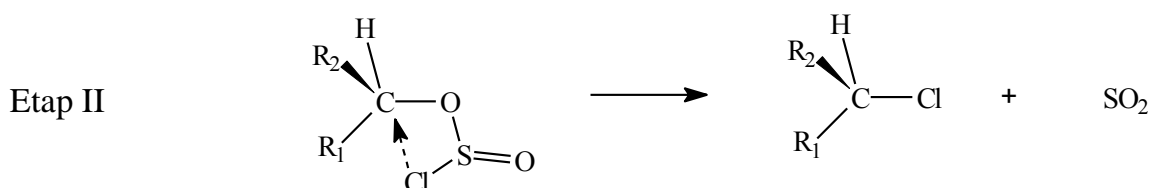
b) Alkohole II i III-rzędowe reagują z kwasem chlorowodorowym bez katalizatora. (Przykładowo: chlorek t-butylu otrzymuje się z bardzo dobrą wydajnością poprzez kilkunastominutowe wytrząsanie t-butanolu z kwasem chlorowodorowym w rozdzielniku.)

Reakcje te będą one wg mechanizmu jednocząsteczkowego S_N1 , w przypadku alkoholi III-rzędowych, alilowych i benzytowych. Alkohole II-rzędowe reagują wg mechanizmu mieszanego: S_N2 i S_N1 z przewagą mechanizmu S_N2 . Alkohole I-rzędowe reagują wg mechanizmu S_N2

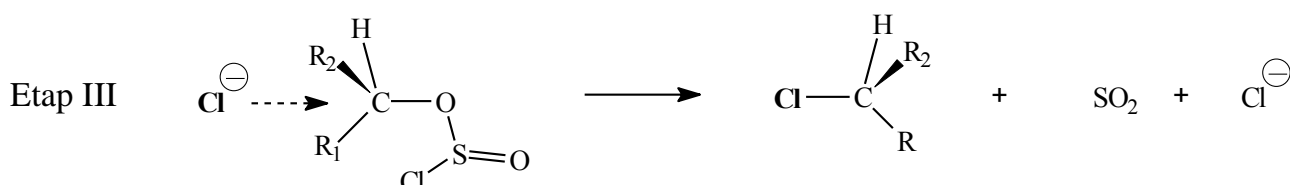
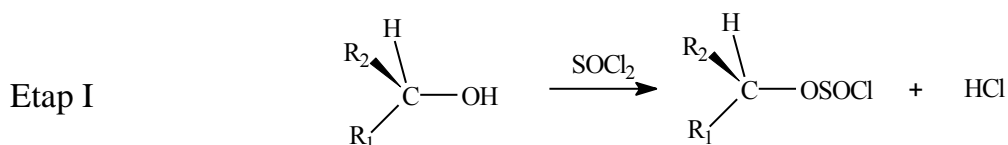
UWAGA! W reakcjach tych nie można otrzymać czystego optycznie halogenku z optycznie czynnego alkoholu (z uwagi na całkowity lub częściowy przebieg tych reakcji wg mechanizmu S_N1). Pozwalają na to reakcje wymienione w punkcie 9.

5. Reakcje z chlorkiem tionylu ($SOCl_2$)

Alkohole reagują łatwo z chlorkiem tionylu w stereospecyficznej reakcji substytucji wewnątrzcząsteczkowej (połączonej z eliminacją ditlenku siarki) w tworzącym się przejściowo estrze kwasu chlorosiarkowego(IV) (reakcja S_Ni). Reakcja przebiega z retencją konfiguracji.

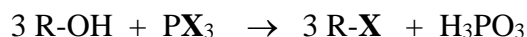


Reakcja ta przebiega szybko i jest bardzo dogodna z praktycznego punktu widzenia, gdyż oprócz halogenku tworzą się w niej jedynie produkty gazowe. Jej modyfikacją jest reakcja z dodatkiem pirydyny, która przebiega z inwersją konfiguracji (reakcja S_N2 - patrz rozdział 5.2). Jej mechanizm jest następujący:



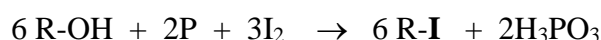
Reakcje z halogenkami fosforu (PCl₃ i PBr₃)

Alkohole reagują z trichlorkiem i tribromkiem fosforu dając odpowiedni halogenek i kwas fosforowy. Jakkolwiek reakcja przebiega równie szybko jak reakcja z chlorkiem tionylu to jednak jest mniej dogodna z praktycznego punktu widzenia ze względu na konieczność oddzielania tworzącego się w toku reakcji kwasu fosforowego.



6. Reakcje z bromem lub jodem w obecności fosforu

Modyfikacją powyższej reakcji jest zastosowanie - zamiast halogenku fosforu - jodu (lub bromu) i czerwonego fosforu. Przyjmuje się, że halogenek fosforu tworzy się in situ i reaguje z alkoholem wg podanego w punkcie 6 równania reakcji. Reakcja z zastosowaniem jodu pozwala na otrzymywanie jodków alkilowych z bardzo wysokimi wydajnościami.



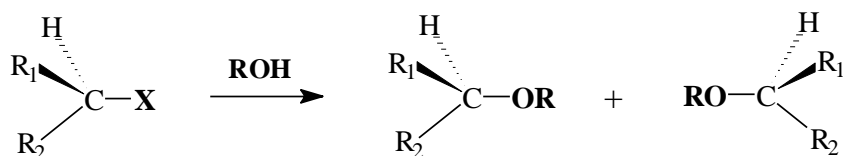
7. Tworzenie ETERÓW (w reakcji alkoholi lub alkoholów z fluorowcopochodnymi)

8a) Etery dialkilowe można otrzymywać w reakcji pierwszorzędowych fluorowcopochodnych z ALKOHOLANAMI. Jest to **reakcja Williamsona**.



Obie reakcje są reakcjami **substytucji S_N2**.

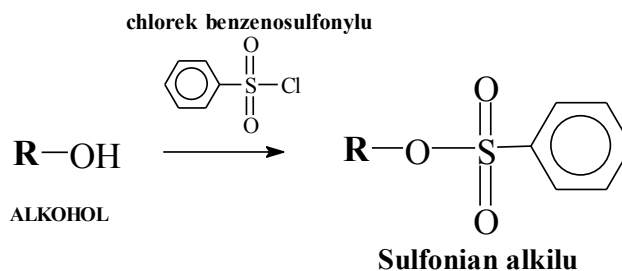
1b) Etery dialkilowe otrzymuje się także w reakcji drugo- i trzeciorzędowych fluorowcopochodnych oraz pierwszorzędowych fluorowcopochodnych typu allilowego lub benzyłowego z ALKOHOLAMI. Jest to niestereospecyficzna **substytucja S_N1**



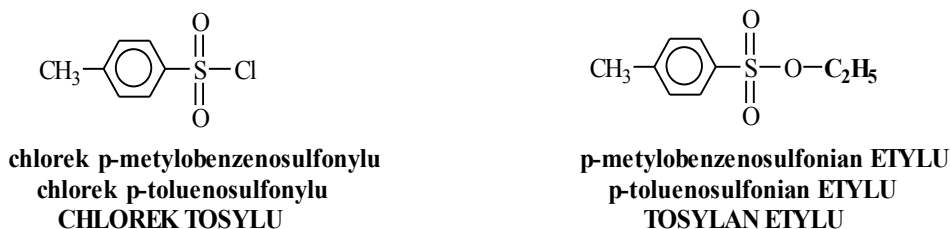
Analogiczna reakcja z fenolami nie przebiega z uwagi na znacznie mniejszą nukleofilowość fenoli w porównaniu z alkoholami.

8. Przekształcanie alkoholi w halogenki alkilowe poprzez pośrednią zamianę grupy OH na grupę dobrze odchodzącą

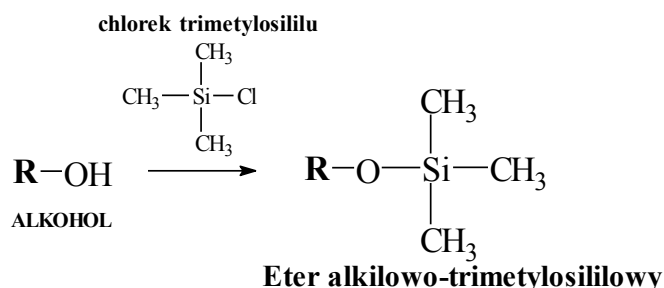
Alkohole ($R-OH$) – w wyniku działania chlorkami kwasów sulfonowych (R_1-SO_2Cl) – można przeprowadzić w estry kwasów sulfonowych (**sulfoniany alkilowe**) o wzorze $R-OSO_2R_1$.



Bardzo popularnie stosowany jest tu **chlorek p-toluenosulfonylu** (chlorek TOSYLU). Estry kwasu p-toluenosulfonowego nazywa się TOSYLANAMI (np. p-toluenosulfonian etylu alternatywnie nazywa się tosylanem etylu)

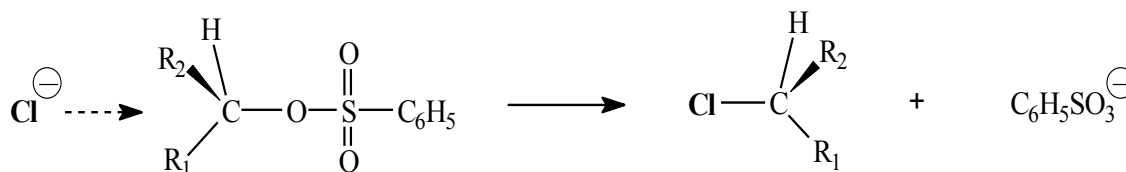


Alkohole ($R-OH$) reagują także z chlorkiem TRIMETYLOSILILU [$(CH_3)_3SiCl$] tworząc **etry trimetylosililowe** o wzorze $R-OSi(CH_3)_3$.

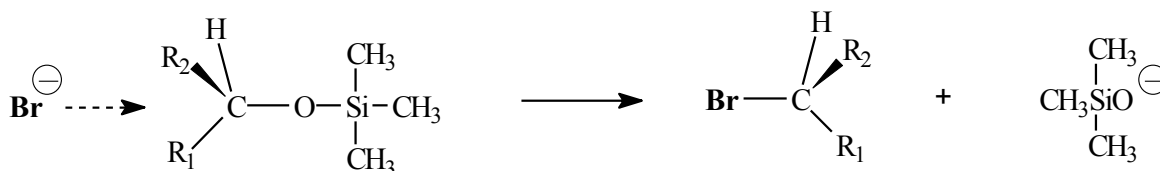


Grupy: $-OSO_2R_1$ oraz $-OSi(CH_3)_3$ są grupami **dobrze odchodzącymi** (ponieważ aniony $R_1SO_3^-$ oraz $(CH_3)_3O^-$ są słabymi zasadami), zatem obydwie powyższe reakcje pozwalają zmienić źle odchodzącą grupę $-OH$ na grupę dobrze odchodzącą (np. w reakcjach substytucji). Tym samym:

SULFONIANY alkilowe reagują bardzo wydajnie z halogenkami nieorganicznymi dając - w reakcji substytucji - odpowiednie halogenki alkilowe. Jest to typowa reakcja S_N2 i przebiega z inwersją konfiguracji



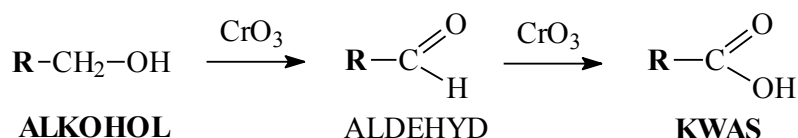
Podobnie reagują ETERY TRIMETYLOSILILOWE (silyloksyalkany):



Obydwie reakcje stanowią **stereospecyficzne** metody przekształcania alkoholi w odpowiednie halogenki.

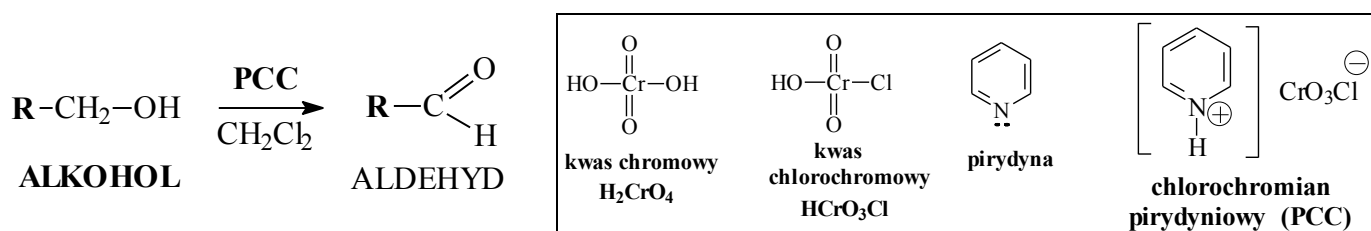
9. Utlenianie

Alkohole I-rzędowe ulegają łatwo utlenieniu pod wpływem typowych środków utleniających (KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, CrO_3 , H_2O_2). Produktem reakcji utlenienia jest początkowo ALDEHYD, jednak związek ten w środowisku wodnym ulega utlenieniu jeszcze łatwiej niż wyjściowy alkohol i ostatecznym produktem tej reakcji jest KWAS KARBOKSYLOWY

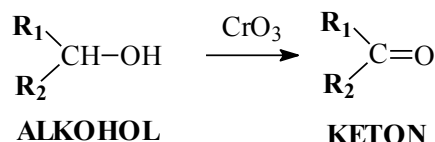


Reakcję tę (prowadzoną przy użyciu typowych utleniaczy) można zatrzymać na stadium tworzenia aldehydu jedynie wtedy, gdy możliwe jest usuwanie tego produktu z mieszaniny reakcyjnej (np. drogą destylacji)

W wyniku dokładnego zbadania mechanizmu reakcji utleniania alkoholi za pomocą chromianów i dichromianów opracowano metody (utleniacze + warunki) pozwalające na efektywne utlenianie alkoholi I-rzędowych do aldehydów. Popularnie stosowanym utleniaczem jest tu chlorochromian pirydyniowy – PCC (ang. *pyridinium chlorochromate*), zwany doczynnikiem Corey'ą



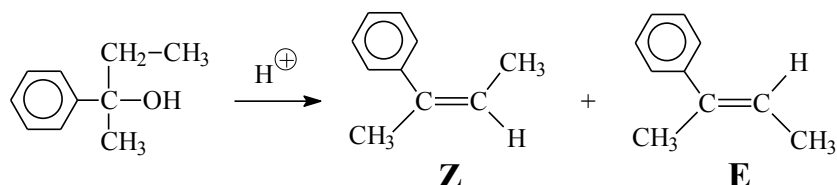
Alkohole II-rzędowe także łatwo ulegają utlenieniu pod wpływem typowych środków utleniających. Produktem reakcji jest tu KETON, który nie ulega już dalszemu utlenieniu



Alkohole III-rzędowe NIE ULEGAJĄ UTLENIANIU

11. Reakcja DEHYDRATACJI

Alkohole posiadające atomy wodoru przy węglu α ulegają pod wpływem kwasów procesowi DEHYDRATACJI do ALKENÓW. Reakcja ta przebiega wg mechanizmu E-1, zgodnie z regułą Zajcewa a jej szybkość zależy od rzędowości alkoholu. Alkohole III-rzędowe ulegają eliminacji najłatwiej (w łagodnych warunkach), natomiast alkohole I-rzędowe – dopiero w wysokiej temperaturze (w wyniku ogrzewania z kwasem siarkowym)

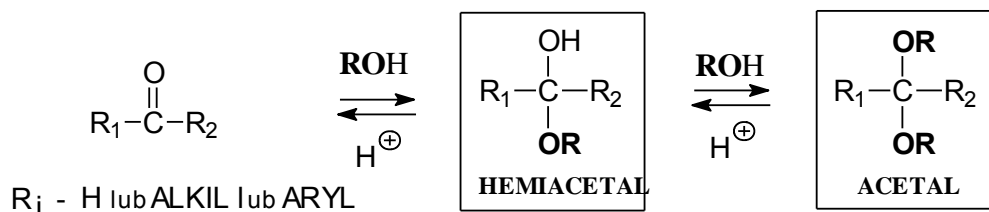


Skłonność alkoholi do ulegania reakcji dehydratacji:



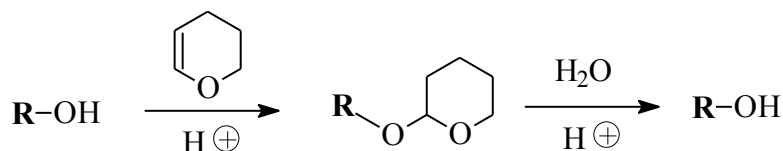
12. Reakcje z aldehydami i ketonami (tworzenie HEMIACETALI i ACETALI)

Reakcja jest katalizowana MOCNYM kwasem i przebiega w warunkach bezwodnych (używa się suchego chlorowodoru, którym nasyca się alkohol używany do reakcji). W reakcji z jedną cząsteczką alkoholu tworzą się nietrwałe na ogół addukty zwane HEMIACETALAMI, zaś po reakcji z drugą cząsteczką alkoholu – trwałe produkty zwane ACETALAMI. Reakcja jest odwracalna i równowagę przesuwa się na korzyść produktu stosując duży nadmiar alkoholu.



13. Zabezpieczanie grupy hydroksylowej

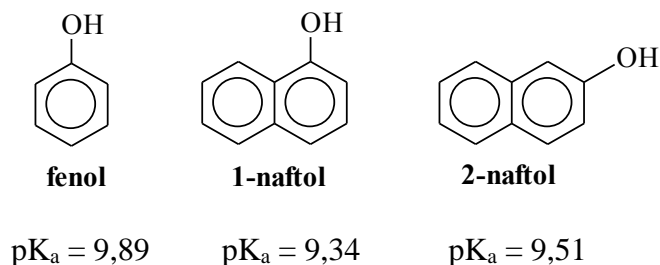
Reakcja z dihydropiraniem – tworzy się wiązanie typu acetalowego. Odbezpieczanie przeprowadza się drogą kwasowej hydrolizy.



FENOLE

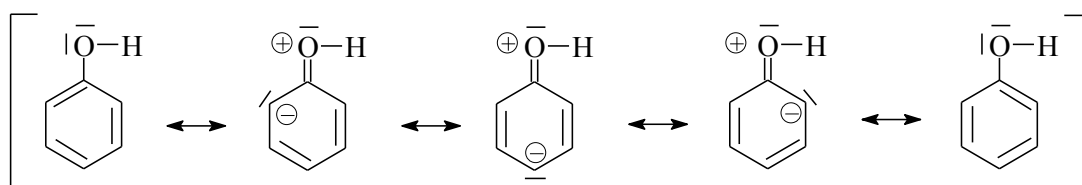
1. Kwasowość. Wartości pK_a. Tworzenie SOLI (fenolanów) – rozpuszczalność w wodnym roztworze NaOH

Kwasowość fenoli jest znacznie większa od kwasowości alkoholi i wody – pK_a większości prostych fenoli mieści się w zakresie 9 – 10. :

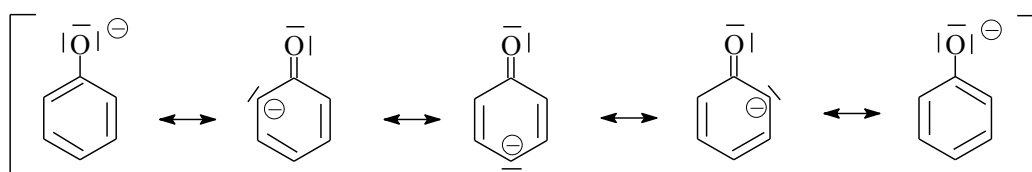


Dużą różnicę w kwasowości fenoli i alkoholi można wyjaśniać dwojako:

a) Większą polaryzacją wiązania O-H w fenolach spowodowaną deficytem elektronów na atomie tlenu. Deficyt ten jest konsekwencją sprzężenia wolnej pary atomu tlenu z sekstem aromatycznym pierścienia oraz aktywacji pierścienia kosztem elektronów tlenu.

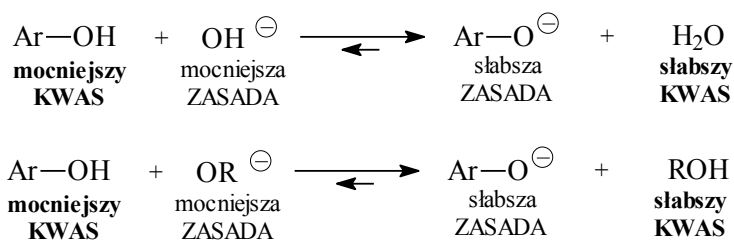


b) Lepszą stabilizacją anionu fenolanowego (w porównaniu z jonem alkoholowym) wynikającą z możliwości delokalizacji ładunku ujemnego na pierścień aromatyczny



Energia rezonansu dla anionu jest o ok. 35 kJ/mol większa niż dla fenolu

Ta duża różnica kwasowości **fenoli i alkoholi** oraz **fenoli i wody** oznacza, że **równowagi**:

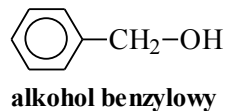
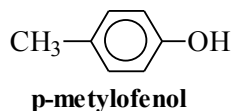


są zdecydowanie przesunięte w prawo (mocniejszy kwas wypiera słabszy i mocniejsza zasada wypiera słabszą). Chemiczna konsekwencja tego faktu jest następująca:

FENOLE rozpuszczają się w wodnym roztworze NaOH

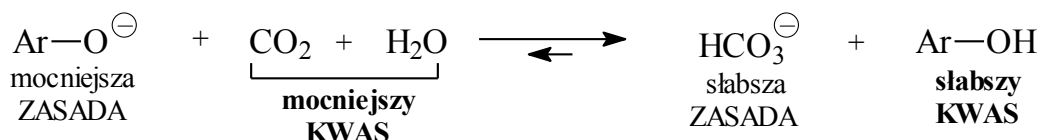
oraz wypierają alkohole z ich soli (alkoholanów)

Reakcja rozpuszczalności w wodnym roztworze NaOH jest wykorzystywana w chemii analitycznej (jako tzw. **reakcja próbówkowa**) do szybkiego odróżniania alkoholi od fenoli. Efekt wizualnym w tej reakcji jest rozpuszczanie się związku organicznego w fazie wodnej (roztwór NaOH). Przykładowo: dwa izomery:



Różnią się tym, że pierwszy z nich rozpuszcza się w wodnym roztworze NaOH, zaś drugi z nich pozostaje nierozpuszczalny.

Fenole są natomiast słabszymi kwasami od kwasu węglowego – kwas węglowy wypiera fenole z ich soli. Jeżeli zatem przepuści się strumień CO₂ przez klarowny roztwór fenolanu sodu w wodzie, wówczas wystąpi zmętnienie spowodowane wydzieleniem się nierozpuszczalnego w wodzie fenolu.

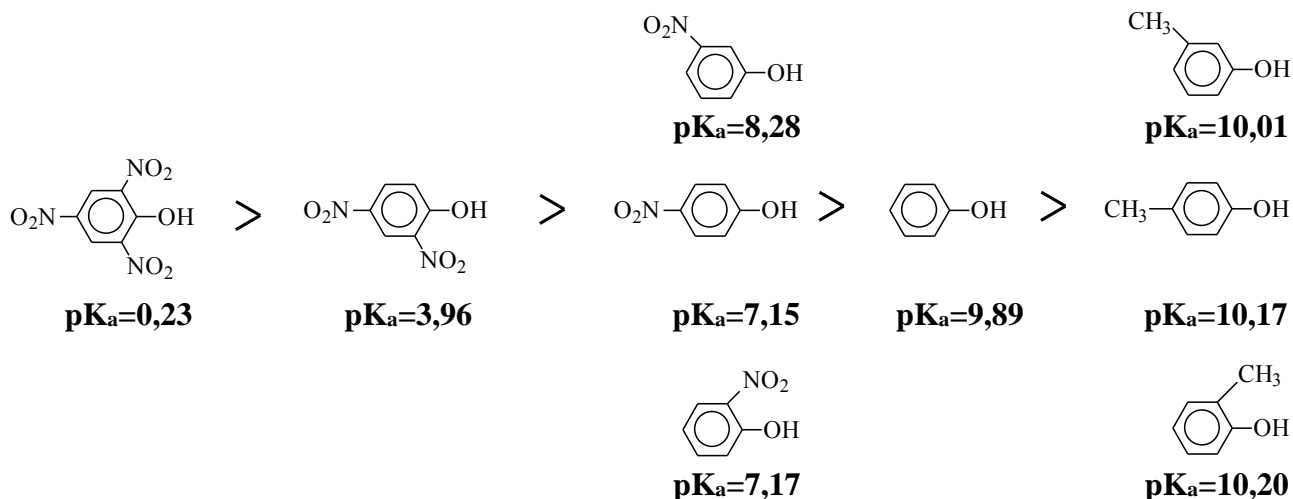


FENOLE jako mocniejsze kwasy od alkoholi **ulegają tym wszystkim kwasowym reakcjom, którym ulegają ALKOHOLE** – reagują zatem z sodem z wydzieleniem wodoru, rozkładają acetylenki, wodorek sodu, amidek sodu oraz związki lito- i magnezoorganiczne

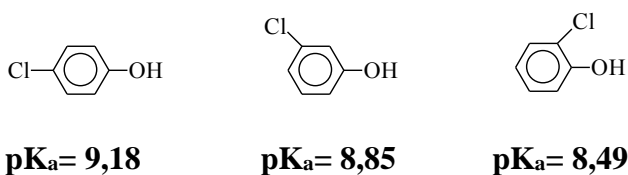
KWASOWOŚĆ PODSTAWIONYCH FENOLI:

Podstawniki pierwszego rodzaju (ELEKTRONODONOROWE – wzbogacające pierścień w elektrony) ZMNIEJSZAJĄ KWASOWOŚĆ FENOLI (można to przykładowo wyjaśnić gorszą stabilizacją anionu, którego ujemny ładunek mocniej oddziaływanie ze wzbogaconym w elektrony pierścieniem aromatycznym)

Podstawniki drugiego rodzaju (ELEKTRONOAKCEPTOROWE – wyciągające elektrony z pierścienia) ZWIĘKSZAJĄ KWASOWOŚĆ FENOLI (można to przykładowo wyjaśnić lepszą stabilizacją anionu, którego ujemny ładunek ulega dodatkowo delokalizacji na grupy elektronoakceptorowe).



Podstawniki trzeciego rodzaju (fluorowce) ZWIEKSZAJĄ KWASOWOŚĆ FENOLI, ponieważ efekt indukcyjny (elektronoakceptorowy – spowodowany dużą elektroujemnością atomów fluorowców) przeważa tu nad efektem mezomerycznym (elektronodonorowym – związanym ze sprzężeniem wolnej pary z sekstetem aromatycznym)



2. Zasadowość fenoli

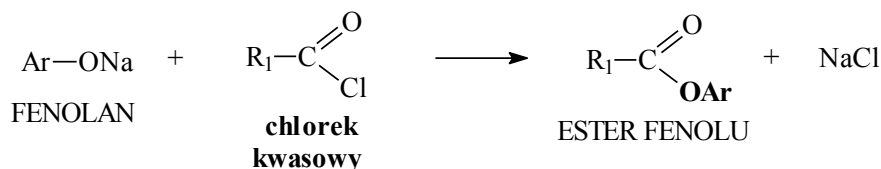
Fenole są znacznie słabszymi zasadami od alkoholi. Pod wpływem kwasu nie ulegają protonowaniu, ponieważ z powodu sprzężenia wolnej pary z sekstetem aromatycznym pierścienia, na atomie tlenu występuje znacznie mniejsza gęstość elektronów niż w cząsteczce alkoholu).

3. Tworzenie ESTRÓW

Fenole praktycznie **nie reagują z kwasami karboksylowymi** (reakcja ta jest bardzo powolna z powodu bardzo słabej nukleofilowości grupy OH związanej z pierścieniem aromatycznym). ESTRY fenoli otrzymuje się dwoma metodami – w reakcji fenoli lub fenolanów z bezwodnikami lub chlorkami kwasowymi

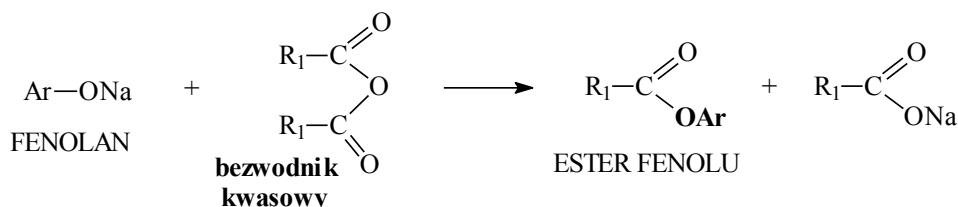
3a Reakcja z chlorkami kwasowymi

Reakcja **fenoli** z chlorkami kwasowymi przebiega łatwo w obecności zasad (np. w roztworze NaOH), które wiążą powstający w trakcie reakcji HCl. Reakcja chlorków kwasowych z fenolanami nazywa się **reakcją Schotten-Baumanna**.



3c Reakcja z bezwodnikami kwasowymi

W reakcji fenolanów z bezwodnikami tworzy się ester fenolu i sól kwasu karboksylowego



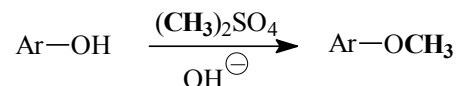
4. **Reakcje z kwasami halogenowodorowymi, chlorkiem tionylu, halogenkami fosforu oraz z bromem lub jodem w obecności fosforu** nie przebiegają, z powodu bardzo niskiej zasadowości fenoli (fenole nie ulegają protonowaniu).

5. Tworzenie ETERÓW (w reakcji fenolanów z fluorowcopochodnymi)

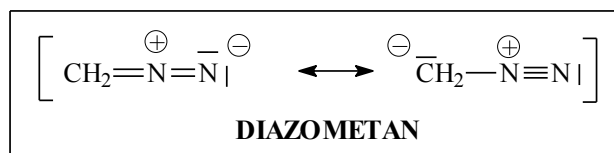
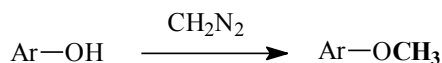
8a) Etery alkilowo-arylowe można otrzymać w reakcji pierwszo- i drugorzędowych fluorowcopochodnych z FENOLANAMI



8b) Etery metylowe można otrzymywać w reakcji fenoli z siarczanem dimetylu w środowisku zasadowym.

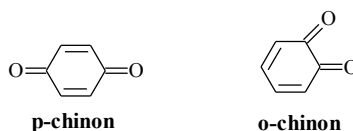


8c) Etery metylowo-arylowe można także otrzymywać w reakcji fenoli z DIAZOMETANEM



6. Utlenianie

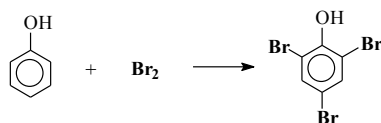
Fenole ulegają stosunkowo łatwo utlenieniu do chinonów,



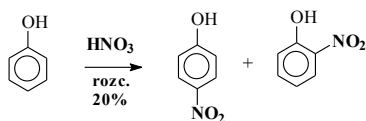
które z kolei ulegają dalszym reakcjom z utworzeniem związków polimerycznych. Fenole przechowywane przy dostępie tlenu szybko ciemnieją i przed użyciem do reakcji wymagają oczyszczania.

7. Reakcje substytucji elektrofilowej

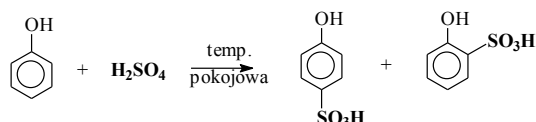
7a. **Reakcja z FLUOROWCAMI** (chlorem lub bromem) PRZEBIEGA BARDZO ŁATWO szybko, bez udziału kwasu Lewisa (Fe, FeCl₃, AlCl₃ itp) a z wodą bromową przebiega **od razu w trzy pozycje** (podstawienie zachodzi w dwie pozycje *orto* i w jedną pozycja *para*)



7b. Reakcja NITROWANIA – reakcja z rozcieńczonym kwasem azotowym (**20%**). Tworzą się dwa produkty. Reakcja przebiega z małą wydajnością ze względu na uboczny proces utleniania fenolu przez kwas azotowy



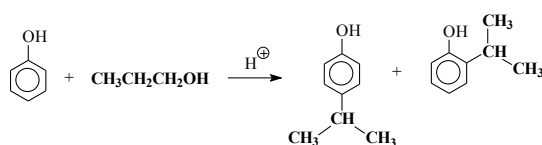
7c. Reakcja SULFONOWANIA – w zależności od temperatury reakcji można uzyskać przewagę produktu *orto* (niska temp.) lub *para* (wyższa temp.)



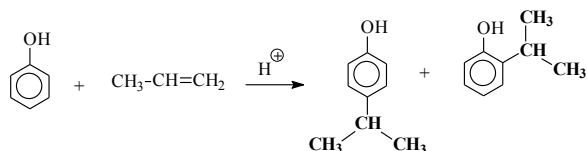
7d. Reakcje ALKILOWANIA – mogą być prowadzona DWOMA metodami:

I. Reakcja Friedla-Craftsa – stosuje się rzadko, ponieważ fenol reaguje z chlorkiem glinu tworząc sól.

II. Reakcja z ALKOHOLAMI w środowisku kwaśnym

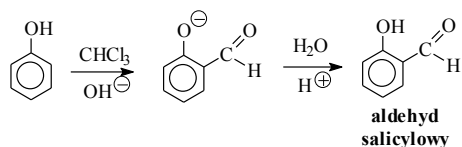


III. Reakcja z ALKENAMI w środowisku kwaśnym.



7e. Reakcje z efektem kierującym „orto”:

I. Reakcja Reimera-Tiemanna – otrzymywanie hydroksyaldehydów aromatycznych



II. Reakcja Kolbego – otrzymywanie kwasów

